

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-062204

(43)Date of publication of application : 18.03.1988

(51)Int.Cl.

H01F 1/04
C22C 38/00

(21)Application number : 61-205793

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 03.09.1986

(72)Inventor : FUKUNO AKIRA
YONEYAMA TETSUTO

(54) PERMANENT MAGNET HAVING IMPROVED CORROSION RESISTANCE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve corrosion resistance, by forcedly oxidizing a rare earth-iron-boron permanent magnet material whose main rare earth element components are Ce and La.

CONSTITUTION: A rare earth-iron-boron permanent magnet material whose main rare earth components are La and Ce is heated at 200°C or more and oxidized to form a forced oxidized film on its surface.

Composition of this permanent magnet material is expressed by the formula (1), where R is at least one kind of rare earth elements (including Y) except for Ce and La; M is at least one kind of group elements consisting of Al, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ge, Sb, Sn, Bi, Ni, W, Cu, and Ag; and the following inequalities $0.4 \leq x \leq 0.9$, $0.2 < y \leq 1.0$, $0.05 \leq z \leq 0.3$, $0.01 \leq v \leq 0.3$, $0 \leq u \leq 0.2$ are satisfied. Because of excellent corrosion resistance in the obtained rare earth-iron-boron permanent magnet material, a magnet having no practical problem can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PERMANENT MAGNET HAVING IMPROVED CORROSION RESISTANCE AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP63062204
Publication date: 1988-03-18
Inventor: FUKUNO AKIRA; YONEYAMA TETSUTO
Applicant: TDK CORP
Classification:
- **International:** H01F1/053; C22C38/00; H01F41/02; H01F1/032;
C22C38/00; H01F41/02; (IPC1-7): C22C38/00;
H01F1/04
- **European:** H01F41/02B2
Application number: JP19860205793 19860903
Priority number(s): JP19860205793 19860903

Report a data error here

Abstract of JP63062204

PURPOSE:To improve corrosion resistance, by forcedly oxidizing a rare earth- iron-boron permanent magnet material whose main rare earth element components are Ce and La. **CONSTITUTION:**A rare earth-iron-boron permanent magnet material whose main rare earth components are La and Ce is heated at 200 deg.C or more and oxidized to form a forced oxidized film on its surface. Composition of this permanent magnet material is expressed by the formula (1), where R is at least one kind of rare earth elements (including Y) except for Ce and La; M is at least one kind of group elements consisting of Al, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ge, Sb, Sn, Bi, Ni, W, Cu, and Ag; and the following inequalities $0.4 \leq x \leq 0.9$, $0.2 < y \leq 1.0$, $0.05 \leq z \leq 0.3$, $0.01 \leq v \leq 0.3$, $0 \leq u \leq 0.2$ are satisfied. Because of excellent corrosion resistance in the obtained rare earth-iron-boron permanent magnet material, a magnet having no practical problem can be manufactured.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-62204

⑬ Int. Cl. ⁴

H 01 F 1/04
C 22 C 38/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

H-7354-5E
D-7147-4K

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月18日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐食性が改良された永久磁石およびその製造方法

⑯ 特 願 昭61-205793

⑰ 出 願 昭61(1986)9月3日

⑱ 発 明 者 福 野 亮 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 米 山 哲 人 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外5名

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性が改良された永久磁石およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. $(\text{Ce}_x \text{La}_{1-x})_y \text{R}_{1-y} \cdot (\text{Fe}_{1-u} \text{M}_u)_{1-v} \text{B}_v$...

ただし、RはCe、La以外の少なくとも1種の希土類元素(Yを含む)、またMは、Al、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、Ge、Sb、Sn、Bi、Ni、W、Cu、およびAgからなる群の少なくとも1種の元素、 $0.4 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.2 < y \leq 1.0$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq v \leq 0.3$ 、 $0 \leq u \leq 0.2$ なる組成を有し、表面に強制酸化被膜を有することを特徴とする永久磁石。

2. $(\text{Ce}_x \text{La}_{1-x})_y \text{R}_{1-y} \cdot (\text{Fe}_{1-u} \text{M}_u)_{1-v} \text{B}_v$...

ただし、RはCe、La以外の少なくとも1種の希土類元素(Yを含む)、またMは、Al、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、Ge、Sb、Sn、Bi、Ni、W、Cu、および

Agからなる群の少なくとも1種の元素、 $0.4 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.2 < y \leq 1.0$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq v \leq 0.3$ 、 $0 \leq u \leq 0.2$ なる組成を有する材料を200℃以上で酸化させることを特徴とする永久磁石の製造方法。

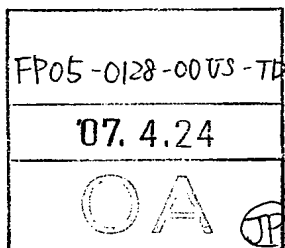
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、希土類-鉄-ホウ素系高性能永久磁石材料に関するものであり、さらに詳しく述べるならばその耐食性が改良された永久磁石およびその製造方法に関するものである。

(従来技術)

希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は、高価なコバルト等を必須成分とせずにもた安価な工業材料である鉄を多量に用いることによって、優れた磁石特性を実現する。これまで、より一層の磁石特性の向上を図り、より安価な元素を使用しつつ良好な磁石特性を達成し、あるいは加工性を向上する等の方法によって、従来一般的な永久磁石であ



る希土類コバルト永久磁石、フェライト磁石に代替し、これらの磁石と親合できる希土類-鉄-ホウ素系高性能永久磁石材料を提供するための研究が活発になされている。

希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は多量の鉄を含有するため、錆び易く、耐食性が悪い欠点がある。そのため、樹脂被覆、めっき、アルミニウムのスパッタもしくは蒸着などの防食法が検討されている(日経マテリアル、4-28(1986)、No.9、第81頁)。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の防食方法には一長一短があって、工業製品に採用するには問題が多い。樹脂被覆方法は、吸水性がありまた厚く被膜を形成しないと充分の防食効果が得られない。めっきについては、廃液処理が必ず伴うことはともかく、希土類-鉄-ホウ素材料に均一でありかつ耐食性が優れためっきをする方法が今のところ発見されていない。アルミニウムのスパッタもしくは蒸着は円筒状磁石な

ど複雑な形状の物品に万遍なくアルミニウムを行き渡らせることができない。かかる技術の現状を考慮して、本発明は希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料の効果的防食方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、特開昭61-159708号公報で公開された、希土類の主成分をLaとCeとする希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料を加熱酸化処理すると著しく耐錆性が向上することを見出し、本発明を完成した。しかして、本発明は、

$$\{(Ce_x La_{1-x})_y R_{1-y}\}_z \{ (Fe_{1-u} M_u)_{1-v} B_v \}_{1-z}$$
ただし、RはCe、La以外の少なくとも1種の希土類元素(Yを含む)、またMは、Al、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、Ge、Sb、Sn、Bi、Ni、W、Cu、およびAgからなる群の少なくとも1種の元素、 $0.4 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.2 < y \leq 1.0$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.3$ 、 $0.01 \leq v \leq 0.3$ 、 $0 \leq u \leq 0.2$ 組成を有し、表

面に強制酸化被膜を有することを特徴とする永久磁石、および上記組成の材料を永久磁石を200℃以上で酸化させることを特徴とする永久磁石の製造方法にある。

以下、本発明を詳しく説明する。

上記永久磁石組成の磁気特性の面からの限定理由は、従来単独では磁気特性の低下を招いていたLaとCeを同時使用し、フェライトなどの従来の一般的永久磁石と同等以上の特性を達成するところにある。さらに、永久磁石組成の耐食性の面からの限定理由は、LaとCeを主成分としなければ、酸化により耐錆性が向上しないからである。以下、組成限定理由を詳しく説明する。

x (CeとLaの合計原子数を1としたときのCeの原子比率)が0.4未満となりもしくは0.9を越え、CeまたはLa単独の場合とほぼ同等の保磁力しか得られずまた酸化処理による耐食性向上が起らないから $x = 0.4 \sim 0.9$ とした。y (Ce、La、Rの合計原子数を1としたときのCe、Laの合計原子数)を0.2を越えるように

定めたのは、Ce、Laの合計原子数が0.2以下では希土類元素のコストが高くなりまた酸化処理による耐錆性向上が起らないからである。好ましいyの範囲は $y = 0.5 \leq y < 1.0$ である。z (全体の合計原子数を1としたときのCe、La、Rの合計原子数)が0.05未満であると角型比および保磁力が低下し、さらにFe分の割合が相対的に多くなり、錆び易くなり、一方zが0.3を越えると残留磁束密度が低下するために、 $z = 0.05 \sim 0.3$ とした。v (Fe、M、Bの合計原子数を1としたときのBの原子数)が0.01未満であると保磁力が低下し、一方vが0.3を越えると残留磁束密度が低下するため、 $v = 0.01 \sim 0.3$ とした。Mは保磁力を向上する元素である。Mの添加量u (FeとMの合計原子数を1としたときのMの原子数)が0.2を越え、残留磁束密度が低下する。上記のように組成を調節することにより、約4kOe以上(M元素添加の場合は約6kOe以上)の充分なる保磁力が得られ、さらに他の組成の希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料では見られない高温酸化

処理による耐食性向上効果が実現される。酸化処理温度が200℃未満では耐食性を有する酸化被膜が形成されないため下限を200℃とした。酸化処理温度の上限は特に制限されないが、磁石全体が長時間500℃以上の温度に加熱されると、過時効処理と同様の結果となり、磁気特性劣化を招くので、500℃を越えない酸化処理温度が好ましい。酸化処理のための雰囲気は、大気、酸素富化空気、酸素もしくは空気と不活性ガスの混合ガス、水分を添加した不活性ガス、酸化炎など、通常希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料の焼結もしくは熱処理に使用されている不活性ガスより大幅に酸化性を高めたガスよりなる。これらの酸化性ガスと磁石を加熱炉内で十分に接触させることにより、磁石の表面に酸化被膜を形成させる。この方法のように加熱炉を用いなくて、磁石を短時間バーナーであぶるなどの方法で酸化被膜を形成してもよい。加熱時間は加熱炉を使用する場合5～30分が普通である。加熱時間が長すぎると不経済であるばかりでなく、酸化膜が必要以上に厚くなり、磁気特

性を劣下させる。酸化のための加熱は磁石としての形状が得られた後のいかなる工程で行なってもよいが、素材製造最終工程後あるいは電気部品としての加工を行なった後に、独立の酸化加熱工程を行なうことが望ましい。なお、加熱酸化温度は通常の時効温度と重複するため、時効処理と加熱酸化を同時に行なうことも原理的には可能であるが、時効処理時間と加熱酸化時間は一致しないことが殆どであるから、独立の酸化加熱を行なうべきである。

〔作用〕

Ce と La を主要希土類元素成分とする希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は、高温多湿の条件下に長時間放置されると、Ce と La 以外を主要希土類元素成分とする希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料ほど著しくはないが、やはり錆が発生する。ところが、Ce と La を主要希土類元素成分とする希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料を200℃以上で強制酸化すると、耐食性は大幅に向上する。こ

のように耐錆性向上処理された製品が電気部品として予想される錆発生環境に十分に耐えることができる。従って、本発明は希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料の錆の問題を組成選択と熱処理条件の設定により解決した。

〔発明の効果〕

本発明法により得られる希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は耐食性が優れているため、これまで検討されてきた樹脂被覆、めっき等の表面処理手段によらずとも、実用上問題がない磁石を製造することができる。また、加熱処理により形成される被膜による製品の寸法増加は極めて少なく、加熱処理によりどのような複雑な形状の物品でも耐食性向上処理ができる。Ce と La を主要希土類元素成分とする希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料は Nd のような原料コストが高い元素を多量に使用しないという利点に加えて、加熱酸化により耐食性が著しく向上するため、本発明は希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料の用途拡大に大きく寄与

する。

以下、実施例により本発明を詳しく説明する。

〔実施例〕

下記の組成の永久磁石を焼結法により製造した。製造方法は次のとおりであった。所定組成のインゴットを溶解法により作製し、インゴットにアルゴンガス中で1050℃で熱処理を施し、粗粉碎と微粉碎を行なって平均粒径2～12μmの粉末を得た。粉末を磁場中プレスした後、アルゴンガス中で1090℃で焼結を行ない、永久磁石供試料とした。各供試料につき表に示す条件で大気中で酸化熱処理を行ないまた比較のための供試料については焼結のまま、耐錆試験に供した。

耐錆試験の条件は、希土類-鉄-ホウ素永久磁石材料では Fe が茶色を呈して錆るのが最も初期の段階での腐食であること、また80℃、湿度90%、時間100hrsが実用上の最も厳しい錆発生条件を再現できること、を考慮して次のように定めた。

表 1

雰 囲 気			錆の有無 (目視)	ランク
温 度 (℃)	湿 度 (%)	時 間 (h r s)		
40	90	100	有り	×
40	90	1000	有り*	△
80	90	100	有り*	○
80	90	100	無し	◎

備考：* - 温度40℃、湿度90%、100時間の
条件で錆なし。

各供試料の磁気特性および耐錆性試験の結果を次の表に示す。

供試料の磁気特性および耐錆性より、本組成系は磁気特性が良好でありまた高温加熱酸化処理により耐錆性が向上することが明らかである。

表 2

No	組 成	大気中酸化温度℃
1	$(\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3})_{0.7}(\text{Nd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_{0.2}(\text{Fe}_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	300
2	$(\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3})_{0.7}(\text{Nd}_{0.55}\text{Pr}_{0.45}\text{Dy}_{0.2})_{0.2}(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	400
3	$(\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3})_{0.7}(\text{Nd}_{0.55}\text{Pr}_{0.25}\text{Dy}_{0.2})_{0.2}(\text{Fe}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	250
4	$(\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.7}(\text{Nd}_{0.55}\text{Pr}_{0.25}\text{Dy}_{0.2})_{0.2}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	350
5	$(\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3})_{0.7}(\text{Nd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_{0.2}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	500
6	$(\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3})_{0.7}(\text{Nd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_{0.2}(\text{Fe}_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	—
7	$(\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3})_{0.7}(\text{Nd}_{0.55}\text{Pr}_{0.45}\text{Dy}_{0.2})_{0.2}(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	—
8	$(\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{0.7}(\text{Nd}_{0.55}\text{Pr}_{0.25}\text{Dy}_{0.2})_{0.2}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	—
9	同 上	150
10	$\text{Nd}_{0.97}(\text{Fe}_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	350
11	$(\text{Ce}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Pr}_{0.2})_{0.7}(\text{Fe}_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	300
12	$(\text{Nd}_{0.55}\text{Dy}_{0.45})_{0.7}(\text{Fe}_{0.92}\text{Nb}_{0.08})_{0.92}\text{B}_{0.08})_{0.92}$	400
13	同 上	—

表 3

No	耐食度	$iH_c(Oe)$ -kOe	B_r -kG	$(BH)_{max}$ -MG0e	備 考
1	◎	6.0	8.2	15.4	本発明
2	◎	10.0	8.0	15.0	本発明
3	◎	13.5	9.7	22.5	本発明
4	◎	13.0	8.7	16.2	本発明
5	◎	9.5	8.1	15.3	本発明
6	△	6.0	8.2	15.5	強制酸化なし
7	△	10.0	8.0	15.2	強制酸化なし
8	△	12.5	8.8	16.3	強制酸化なし
9	○	12.6	8.8	16.2	強制酸化なし
10	×	8.0	12.1	12.1	Nd 系組成
11	×	5.0	9.2	9.2	Nd 系組成
12	×	22	10.5	10.5	Nd 系組成
13	×	22	10.6	10.6	同上、酸化加熱無し

供試料の磁気特性および耐錆性より、本組成系は磁気特性が良好でありまた高温加熱酸化処理により耐錆性が向上することが明らかである。